



13  
7

## AUSLEGESCHRIFT

1 183 491

Nummer: 1 183 491

Aktenzeichen: B 63336 IV b/12 o

Anmeldetag: 20. Juli 1961

Auslegetag: 17. Dezember 1964

## 1

Die bei der Niederdruckpolymerisation von Olefinen verwendeten Katalysatoren sind gegen mitunter nur sehr geringfügig in den Olefinen enthaltene Verunreinigungen empfindlich. Es ist daher erforderlich, die Verunreinigungen vor der Polymerisation aus den Olefinen weitgehend zu entfernen.

Es sind bereits verschiedene Verfahren zum Reinigen von polymerisationsfähigen Olefinen, insbesondere Äthylen, bekannt. So ist es z. B. bekannt, Äthylen mit Zinkdiäthyl oder mit Adsorptionsmitteln, wie Silikagel oder geglühtem Aluminiumoxyd, zu behandeln. Auch ist bereits vorgeschlagen worden, Olefine durch Behandeln mit Chromsäure enthaltenden Kontaktmassen, wie sie als Polymerisationskatalysatoren verwendet werden, von störenden Verunreinigungen zu befreien.

Es wurde nun gefunden, daß man polymerisierfähige Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen besonders vorteilhaft durch Behandeln mit mineralischen Absorptionsmitteln reinigen kann, wenn man sie durch die auf 50 bis 200° C erhitzte Absorptionschicht aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxyd und gegebenenfalls Kieselsäure leitet.

Bei diesem Reinigungsprozeß polymerisiert unter der katalytischen Wirkung des Aluminium- bzw. Eisenoxyds ein geringer Teil des Olefins zu niedermolekularen flüssigen bis wachsartigen Produkten. Die Menge des hierbei entstehenden Polymerisates liegt weit unter einem Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des gereinigten Olefins. Am vorteilhaftesten heizt man die Schicht auf Temperaturen, die nur gering unterhalb der Temperatur liegen, bei der die Polymerisationsreaktion stürmisch beschleunigt wird und somit nicht mehr unter Kontrolle gehalten werden kann. Diese Temperatur ist von der Beschaffenheit des Aluminium- bzw. Eisenoxyds abhängig. Sie liegt zwischen 50 und 200° C, meist jedoch zwischen 80 und 150° C.

Die Schichten aus Aluminium- bzw. Eisenoxyd werden zweckmäßig in Reinigungstürmen herkömmlicher Bauart angeordnet. Werden die zu reinigenden Olefine entsprechend der üblichen Arbeitsweise von unten nach oben durch den die Aluminium- bzw. Eisenoxydschicht enthaltenden Reinigungsturm geleitet, so nimmt die Reinigungswirkung in dem Maße ab, wie sich die Schicht mit Abscheidungsprodukten belädt. Es ist in diesem Fall erforderlich, die Abscheidungsprodukte von Zeit zu Zeit aus der Reinigungsschicht zu entfernen.

Besonders vorteilhaft arbeitet das Verfahren, wenn man die Olefine von oben nach unten durch die Schicht des Reinigungsturmes leitet. In diesem Fall

## Verfahren zum Reinigen von Olefinen

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl Wisseroth, Ludwigshafen/Rhein;  
Dr. Heinrich Mohr, Frankenthal (Pfalz);  
Lothar Reuter, Ludwigshafen/Rhein;  
Richard Scholl, Grünstadt

## 2

treten die Abscheidungsprodukte im Gleichstrom mit den gereinigten Olefinen am unteren Ende der Schicht aus und können leicht in einem Abscheider von den gereinigten Olefinen getrennt werden.

Auch ist es möglich, die während der Reinigung entstandenen niedermolekularen, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Polymerisate zusammen mit den gereinigten Olefinen aus dem Reinigungsturm abzuführen und dieses Gemisch der Polymerisation zu unterwerfen, wobei Polymerisate mit verzweigter Molekülstruktur erhalten werden.

Das Verfahren kann bei Normaldruck sowie bei erhöhten Drücken durchgeführt werden. Am zweckmäßigsten arbeitet man bei einem solchen Druck, unter dem die anschließende Polymerisation vorgenommen wird.

Für das Verfahren verwendet man Aluminium- bzw. Eisenoxyd, z. B. in einer Form, wie sie für Kontaktmassen oder Adsorptionsmittel üblich ist. Eine besondere Vorbehandlung der Oxyde ist nicht erforderlich.

Auch ist es möglich, Gemische verschiedener Aluminium- oder Eisenoxyde zu verwenden. Ebenso kann Aluminium- und/oder Eisenoxyd im Gemisch mit Kieselsäure oder kieselsäurehaltigen mineralischen Stoffen verwendet werden. Auch poröse keramische Stoffe, die Aluminium- oder Eisenoxyd enthalten, sind geeignet. Bei dem Verfahren der Erfindung können neben den auf erhöhte Temperaturen erhitzten Schichten aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxyd auch solche Schichten verwendet werden, die auf Raumtemperatur gehalten oder gekühlt werden.

Als Folge der besonders guten Reinigungswirkung werden bei der Polymerisation der nach dem erfin-

3  
 dungsgemäßen Verfahren gereinigten Olefine ungewöhnlich hohe Ausbeuten, bezogen auf den angewandten Katalysator, erzielt. So können z. B. durch Polymerisation von erfindungsgemäß gereinigtem Äthylen mit chromsäurehaltigen Katalysatoren 15 000 bis etwa 65 000 Teile Polymerisat je Teil Katalysator erhalten werden. Es ist daher möglich, mit geringen Katalysatormengen verhältnismäßig große Mengen Äthylen zu polymerisieren, so daß es nicht erforderlich ist, den Katalysator aus den erhaltenen Polymerisaten zu entfernen.

Die in den Beispielen angeführten Molekulargewichte wurden nach der Methode von E. Duch und L. Küchler, Zeitschrift für Elektrochemie 60 (1956), S. 218, ermittelt.

#### Beispiel 1

a) Vergleichsversuch: Ein aus einer Ölspaltanlage stammendes Rohäthylen, das mit Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Acetylen, Athan, Methan und anderen, ihrer Natur nach unbekannten Verbindungen verunreinigt ist, wird unter einem Druck von 35 at über festes Ätzkali und danach bei etwa 25° C durch drei mit Aluminiumoxyd gefüllte Reinigungstürme geleitet. Dieses so vorbehandelte Äthylen wird in einem Polymerisationsreaktor kontinuierlich unter einem Druck von etwa 35 at bei 105° C in Gegenwart eines chromsäurehaltigen Aluminiumsilikatkatalysators polymerisiert. Man erhält ein Polymerisat mit einem Aschegehalt von 0,079 Gewichtsprozent und einem mittleren Molekulargewicht von 410 000. Die Ausbeute beträgt 1260 Teile Polymerisat je Teil Katalysator.

b) Rohäthylen wird, wie unter 1a) angegeben, durch eine Reinigungsstrecke geleitet, wobei der mittlere der drei mit Aluminiumoxyd gefüllten Türme, der mit einem Abscheider versehen ist, auf etwa 110 bis 120° C geheizt wird. Das zu reinigende Äthylen durchströmt den geheizten Reinigungsturm von oben nach unten. Das gereinigte Äthylen wird unter den unter 1a) angegebenen Bedingungen polymerisiert. Man erhält ein Polymerisat mit einem Aschegehalt von nur 0,0016 Gewichtsprozent und einem mittleren Molekulargewicht von 320 000. Die

Ausbeute beträgt 63 000 Teile Polymerisat je Teil Katalysator.

Dem Abscheider des beheizten und mit Aluminiumoxyd gefüllten Turmes wird in gewissen Zeitabständen ein dunkles, grünlichgelb gefärbtes Öl von stechendem Geruch entnommen. Die Menge dieses Öls beträgt, bezogen auf das im eigentlichen Polymerisationsreaktor gewonnene Polymerisat, etwa 0,3 Gewichtsprozent.

#### Beispiel 2

Rohäthylen wird, wie unter 1a) angegeben, durch eine Reinigungsstrecke geleitet. Der mittlere Reinigungsturm, den das zu reinigende Äthylen von oben nach unten durchstreift, ist mit einer Mischung aus 80 Gewichtsprozent Eisenoxyd und 20 Gewichtsprozent Kieselsäure gefüllt. Dieser Turm wird auf eine Temperatur zwischen 80 und 90° C gehalten. Das gereinigte Äthylen wird, wie unter 1a) angegeben, polymerisiert. Das erhaltene Polyäthylen enthält nur 0,0018 Gewichtsprozent Asche und weist ein mittleres Molekulargewicht von 340 000 auf. Die Ausbeute beträgt 56 000 Teile Polymerisat je Teil Katalysator.

Die erfindungsgemäß gereinigten Olefine können selbstverständlich auch nach anderen als in den Beispielen beschriebenen Polymerisationsverfahren, ebenso unter Verwendung von anderen Polymerisationskatalysatoren, polymerisiert werden.

Das Polymerisationsverfahren bildet nicht den Gegenstand dieses Schutzrechtes.

#### Patentanspruch:

Verfahren zum Reinigen von polymerisierbaren Olefinkohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen vor der Polymerisation durch Behandeln mit mineralischen Absorptionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine durch die auf 50 bis 200° C erhitzte Absorptionsschicht aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxyd, und gegebenenfalls Kieselsäure leitet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
 Belgische Patentschrift Nr. 535 082.